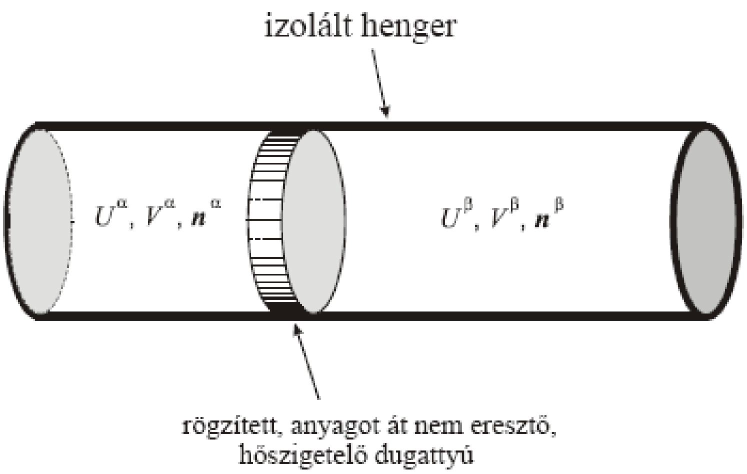
A TERMODINAMIKA II., III. ÉS IV. AXIÓMÁJA

A termodinamika alapproblémája

Első észrevétel: U, V és $\boldsymbol{n}$ meghatározza a rendszer egyensúlyi állapotát. Mi történik, ha változás történik a rendszerben? Mi lesz az új, egyensúlyt meghatározó állapotjelzők értéke?

Ez az alapprobléma!

Egy egyszerű modellen bemutatva:



2.1. ábra. Két részrendszerből álló termodinamikai rendszer leírásához használt változók.

Ez egy összetett, izolált rendszer. Ezért U, V és $\boldsymbol{n}$ állandó és additív (extenzív mennyiségek).

Mi a végső, egyensúlyi állapot akkor, ha az eredetileg egyensúlyban lévő összetett rendszerben a rögzített, anyagot át nem engedő, hőszigetelő dugattyú egyik vagy másik, esetleg összes kényszerét feloldjuk?

Általánosabban: a termodinamika alapfeladata az egyensúly meghatározása azután, hogy egy összetett, izolált rendszer valamelyik kényszerét eltávolítjuk.

A termodinamika II. axiómája

Első észrevétel: a legegyszerűbb formális megoldás kiválasztása

Második észrevétel: megérzés – szélsőérték-probléma formájában fogalmazzuk meg!

A definíció:

Létezik az összetett izolált rendszer extenzív paramétereinek egy olyan egyensúlyi állapotokra értelmezett függvénye (az entrópia), melynek az a tulajdonsága, hogy a rendszer belső kényszereinek hiányában az extenzív változók olyan értéket vesznek fel, mely maximalizálja az entrópiát az összes olyan egyensúlyi rendszer felett, melyben az adott kényszer fennáll.

Értelmezése …

Ezek szerint $S=S(U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \ldots, n_K^\alpha, U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \ldots, n_K^\beta, \ldots)$

Természetesen ez igaz az egyszerű rendszerekre is:

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \ldots, n_K).$$

Ez az egyenlet a fundamentális egyenlet.
(kis magyarázat …

Entrópia fv.

$$S_1 = S_1(U^\alpha, V^\alpha, \underline{n}^\alpha, U^\beta, V^\beta, \underline{n}^\beta)$$

$\Big\downarrow$ kényszer eltávolítása

$$S_2 = S_2(U_2^\alpha, V^\alpha, \underline{n}^\alpha, U_2^\beta, V^\beta, \underline{n})$$

de bármely U_i^α, U_i^β energiafelosztásnál U_2^α, U_2^β értéknél lesz az entrópia maximális!!!

Ha nincs kényszer, akkor a fal csak szimbolikus (formális). A rendszer ekkor:

$$S = S(U^\alpha, V^\alpha, \underline{n}^\alpha, U^\beta, V^\beta, \underline{n}^\beta) = S(U, V, \underline{n})$$

$\downarrow$

csak formálisan összetett!

$\downarrow$

egyszerű egyensúlyi rendszer!

)

Az entrópiafüggvény tulajdonságai:

A termodinamika III. axiómája

Egy összetett rendszer entrópiája additív a rendszer részei fölött. Az entrópia folytonos, differenciálható, és az energiának szigorúan monoton növekvő függvénye.

Első észrevétel:

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}$$

Második észrevétel:

Minden alrendszerre:

$$S^{\alpha}=S^{\alpha}\,(U^{\alpha}, V^{\alpha}, n_1^{\alpha}, n_2^{\alpha}, \ldots, n_K^{\alpha})$$

Harmadik észrevétel:

Az additivitás megköveteli, hogy az egyes részrendszerek entrópiája az extenzív paraméterek homogén elsőfokú függvénye legyen.

Szóban …

Egyenletben:

$$S\,(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \ldots, \lambda n_K)= \lambda S\,(U, V, n_1, n_2, \ldots, n_K)$$

Negyedik észrevétel:

A monotonitás következménye, hogy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n_1,\ldots} > 0\,.$$

A folytonosság, differenciálhatóság, és monotonitás következménye, hogy a $S\,(U, V, n_1, n_2, \ldots, n_K)$ invertálható, és az energia egyétékű, folytonos és differenciálható függvénye az S, V, n_1, n_2, …, n_K változóknak, azaz

$$U=U\,(S, V, n_1, n_2, \ldots, n_K).$$

Ez a fundamentális egyenlet alternatív formája.

Ötödik észrevétel:

Az entrópia az energia szigorúan monoton növekvő függvénye → az inverze, az energia, az entrópia szigorúan monoton növekvő függvénye:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_1,\ldots} > 0$$

Hatodik észrevétel:

Skálázzuk az entrópiát egységnyi anyagmennyiségre!

$S\,(U, V, n_1, n_2, \ldots, n_K)/N= S\,(U/N, V/N, n_1/N, n_2/N, \ldots, n_K/N)$, azaz

$S\,(U, V, n_1, n_2, \ldots, n_K)= N\,S\,(U/N, V/N, n_1/N, n_2/N, \ldots, n_K/N)$, ahol

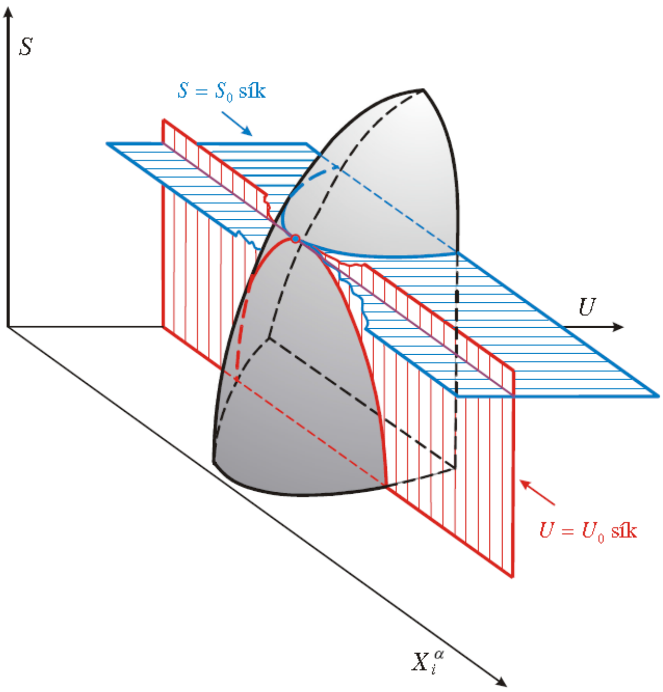
$$1/N = 1/\sum_k N_k$$

Jelöljük kis betűkkel az N-nel elosztott mennyiségeket, a moláris mennyiségeket:

$S\,(U, V, n_1, n_2, \ldots, n_K)= N\,s\,(u, v, x_1, x_2, \ldots, x_K)$.

Az $s\,(u, v, x_1, x_2, \ldots, x_K)$ mennyiségnek már csak K+1 szabadsági foka van! Mit is jelent? Miért annyi?

Ez a kiterjedéstől független, intenzív, mennyiség.



– 3 –

Fund. egyenletek

$S = S(U, V, n)$ fv. maximuma jellemzi az egyensúlyt önmaga [illegible]

↓

ÁBRA

→ S mint U és a többi paraméter fv.-e

→ adott „többi paraméter" mellett → S szigorúan monoton növekvő U fv.-e

→ adott teljes U mellett (izolált r.) → S-nek maximuma van → egyensúlyi áll.

→ többi param. a görbén → kényszer melletti entrópia!

mivel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} > 0 \rightsquigarrow \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} > 0$$

U szigorúan monoton növekvő S fv.-ében.

Bebizonyítható: adott teljes S mellett (izentropikus r.) U-nak minimuma van egyensúlyi állapotban!

↓ lásd jegyzet!

↓

ÁBRA (elforgatva)

→ szig. mon. nő

→ minimum adott S mellett!

A termodinamika IV. axiómája

Bármely rendszer entrópiája zérus abban az állapotában, amelyben a $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_1,\ldots}$ differenciálhányados értéke zérus.

Bár még nem definiáltuk T-t, ez azt jelenti, hogy zérus termodinamikai hőmérsékleten bármely egyensúlyi rendszer entrópiája zérus.